

University of Groningen

Localization and transport of excitation energy in inhomogeneous supramolecular arrays

Vlaming, Sebastiaan Maarten

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2010

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Vlaming, S. M. (2010). *Localization and transport of excitation energy in inhomogeneous supramolecular arrays*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Het onderzoek waar ik de afgelopen vier jaar mee bezig ben geweest, behelst het bestuderen van de transporteigenschaften en optische eigenschappen van zogenaamde supramoleculaire structuren. Dit zijn systemen die bestaan uit clusters van moleculen, die in de voor mij interessante gevallen zowel sterk met licht als met elkaar wisselwerken. Dat ze sterk met licht wisselwerken geeft ze een belangrijke mogelijke toepassing, namelijk het creëren van synthetische structuren die efficiënt licht opvangen, dit vervolgens omzetten in (excitatie-)energie en vervolgens deze energie transporteren naar een plek waar zij nuttig gebruikt kan worden. Als dit bekend klinkt, dan kan dat zeker kloppen: natuurlijke fotosynthesecomplexen, zoals die in allerlei planten en bacteriën voorkomen, werken volgens exact hetzelfde principe en vormen dan ook een belangrijke inspiratiebron voor dit soort onderzoek. Met name de transporteigenschaften, de absorptie van licht in zulke supramoleculaire systemen, en het effect dat de onvermijdelijke omgeving hierop heeft is het onderwerp geweest van mijn onderzoek.

Wat cruciaal is in deze systemen is het feit dat er een sterke koppeling is tussen de moleculen onderling. Dit betekent dat, als er licht op gescheten wordt, er niet één individueel molecuul wordt aangeslagen, maar dat er collectief gereageerd wordt. Hoewel wij dit soort systemen quantummechanisch beschrijven, kan iets dergelijks ook klassiek voorgesteld worden. Stel, we beschouwen een systeem van allerlei veren die aan elkaar vastgemaakt zijn. Als er nu aan één van die veren getrokken gaat worden, dan zal niet alleen die ene veer gaat trillen, maar zullen allerlei verschillende veren een gezamenlijke, collectieve vibratie uit gaan voeren; zo'n collectieve trilling heet een eigenmode. Iets soortgelijks gebeurt in er in onze moleculaire systemen: ook hier zal een eigenmode aangeslagen worden, die gedeeld zal worden door (een superpositie is van aangeslagen toestanden van) meerdere moleculen. Zo'n collectieve excitatie heet een (Frenkel) exciton, en de mogelijke excitontoestanden corresponderen met de eigenmodes van het systeem. Over het algemeen is in dit soort systemen één bepaalde moleculaire overgang zo dominant dat elk molecuul goed te benaderen valt door een twee-niveausysteem, bestaande uit

de grondtoestand en die ene, dominante aangeslagen toestand. Het verschil tussen de energieën van deze twee toestanden heet de excitatie-energie, en is simpelweg de energie die nodig is om de aangeslagen toestand te bereiken.

Laten we nu voor het gemak een 1-dimensionale keten beschouwen. Als nu alle moleculen identiek zijn, kan gemakkelijk aangetoond worden dat alle excitontoestanden verspreid zijn over alle moleculen in de keten, met ongeveer sinusvormige golffuncties (zie Figuur 6.1.1). Ook de energieën kunnen makkelijk uitgerekend worden, en de excitontoestanden vormen een energieband van mogelijke (collectieve) aangeslagen toestanden. Nu is het zo dat de optische respons gedomineerd wordt door één specifieke toestand, namelijk de onderste in Figuur 6.1.1. Het feit dat bij die toestand alle moleculen met hetzelfde teken bijdragen, impliceert dat in die excitontoestand alle moleculen in fase het licht absorberen, en ruim 80 procent van het geabsorbeerde licht zal zo'n toestand aanslaan. Dit wordt een superstralende toestand genoemd, simpelweg omdat hij veel sterker absorbeert (en uitstraalt) dan een individueel molecuul.

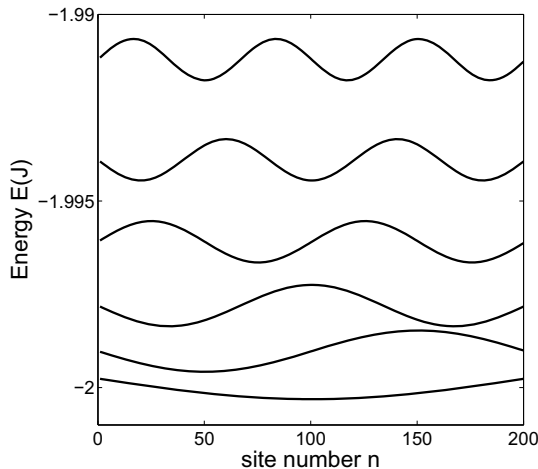


Figure 6.1.1: De excitongolffuncties met de laagste energie, wat ook de toestanden zijn die veruit het meeste licht absorberen. De onderste golffunctie is de superstralende toestand.

Bovenstaand verhaal gaat op als alle moleculen identiek zijn, maar dit is in werkelijkheid niet het geval. Zulke moleculaire systemen zitten in een omgeving (een vloeistof bijvoorbeeld, of een glas, of wat dan ook), en de moleculen in de keten

hebben continu een wisselwerking met de moleculen in de omgeving. Aangezien in het algemeen de lokale omgeving van elk molecuul in de keten verschillend is, zullen ook grootheden als de excitatie-energie van het molecuul, de interactie tussen de moleculen, et cetera, variëren van molecuul tot molecuul. Zulke omgevingseffecten worden wanorde genoemd, en blijken cruciaal te zijn om dit soort systemen adequaat te beschrijven. Vaak wordt dit gedaan door voor parameters in het model willekeurige waardes te kiezen volgens een bepaalde kansverdeling, en meestal is de parameter waarbij dit gebeurt de (moleculaire) excitatie-energie. Het is gebruikelijk om hierbij Gaussische verdelingen te nemen.

Het idee van wanorde stamt al uit de jaren '50, en Philip Anderson heeft mede hiervoor een Nobelprijs ontvangen in 1977. Het belangrijkste gevolg van wanorde is lokalisatie. In (laag-dimensionele) wanordelijke systemen zullen excitonen (en niet alleen excitonen, maar dat terzijde) niet meer gedeeld worden door alle moleculen in het systeem, maar slechts door een (veel) kleiner aantal. Dit heeft grote gevolgen voor zowel het transport als de absorptie van zulke systemen. In een keten heet zo'n typisch aantal moleculen dat deelneemt aan een excitontoestand de lokalisatielengte. Het is mogelijk om af te schatten hoe de lokalisatielengte afhangt van hoe sterk de wanorde is. Een ander belangrijk effect is het zogenaamde *exchange narrowing*, wat kort gezegd stelt dat een collectieve toestand effectief (veel) minder wanorde voelt dan een individueel molecuul. Het idee erachter is vrij simpel: een collectieve toestand wordt gedeeld door meerdere moleculen, en de effectieve wanorde die zo'n collectieve toestand voelt is een soort van gemiddelde van wat de moleculen voelen. Dit zal minder zijn dan wat elk molecuul individueel voelt, aangezien positieve en negatieve fluctuaties uit zullen middelen (oftewel de centrale limietstelling). Experimenteel is dit duidelijk te zien door op te merken dat in een absorptiespectrum een excitonpiek in het algemeen veel smaller is dan een monomeerpiek.

Na bovenstaande algemene introductie over het soort systemen waar ik aan gewerkt heb, zal ik nu overgaan op de open vragen waar ik in dit proefschrift aan gewerkt heb. Één van de belangrijkste mogelijke toepassingen van het soort moleculaire systemen is het energietransport. Voor een normale keten is er in het algemeen geen directionaliteit, dat wil zeggen, de energie in de keten heeft geen voorkeur om een specifieke richting op te gaan. Dit is uiteraard wel wenselijk voor toepassingen, waarbij het de bedoeling is dat energie van punt A naar punt B ofwel van de ene kant van de keten naar de andere wordt getransporteerd.

In hoofdstuk 3 wordt daarom gekeken naar het effect van een (lineaire) variatie van excitatie-energieën in een keten. De sterkte van die variatie wordt gegeven door de gradiënt, wat met een mooi anglicisme ook wel de "bias" genoemd wordt. We beschouwen energietransport van de hoge energie-kant naar de lage energie-kant, waarbij in den beginne het molecuul met de hoogste excitatie-energie aangeslagen

is. Aan de andere kant halen we vervolgens de energie er weer uit met een bepaalde efficiëntie, en het molecuul waar dit gebeurt noemen we, met een ander anglicisme, de "trap". Er blijkt een competitie te zijn tussen twee effecten: i) de excitatie wil graag naar de excitontoestand met de laagste energie, en hoe sterker de bias, hoe meer die overeenkomt met de trap en hoe efficiënter er energie uit de keten gehaald wordt, en ii) hoe groter de bias, hoe gelokaliseerder te toestanden zullen zijn, en hoe meer stappen er in het algemeen nodig zullen zijn om vanaf de ene kant van de keten het andere uiteinde te bereiken. De sterkte van de trap blijkt belangrijk te zijn, aangezien het aangeeft hoe belangrijk het eerstgenoemde effect zal zijn. In het algemeen zal er een optimale waarde van de bias zijn waarbij het gezamenlijke proces van energietransport over de keten en vervolgens de energie uit de keten halen zo snel mogelijk gaat. Ook effecten van wanorde en temperatuur zijn meegenomen; het blijkt dat met name bij wanordelijke ketens het cruciaal is dat een bias toegepast wordt, aangezien de excitatie anders ergens op de keten bij lokale minima in de energie blijft hangen.

In hoofdstukken 4 en 5 wordt er gekeken naar de implicaties die specifieke keuzes voor de wanorde hebben op de fysica van supramoleculaire structuren. Zoals ik eerder in deze samenvatting al heb gemeld, worden vaak Gaussische verdelingen genomen voor de moleculaire excitatie-energieën, maar er zijn redenen om aan te nemen dat dit niet altijd en niet voor alle systemen een goede aanname is. Bij systemen met een grote waarschijnlijkheid aan sterke onzuiverheden en dergelijke in de omgeving kan het beter zijn om een verdeling aan te nemen met meer gewicht in de staarten van de verdeling. Ook denken wij dat interactie van de moleculen in de keten met willekeurig gedistribueerde dipolen in de omgeving kan leiden tot zulke niet-Gaussische wanordeverdelingen. In hoofdstuk 4 en 5 is gekeken naar de effecten van dit soort wanorde op de eigenschappen van een systeem.

De logische generalisatie naar verdelingen met meer gewicht in de staarten wordt gegeven door de zogenaamde Lévy-verdeling, geplot in Figuur 6.1.2. De parameter α geeft aan hoe het gedrag in de staart is; $\alpha = 2$ is een Gaussische verdeling, $\alpha = 1$ is een Lorentzianse verdeling, en bij afnemende α gaat steeds meer gewicht naar de staarten toe. Een grappig, en relevant, wiskundig feit van de Lévy-verdelingen is dat ze (behalve bij $\alpha = 2$) een oneindige standaarddeviatie hebben. Dit heeft drastische effecten voor de golffuncties van de excitonen, en dus ook voor de optische en transporteigenschappen van het systeem. In het bijzonder is er een grote kans om uitschieters/buitenbeentjes te krijgen, dat wil zeggen, moleculen in het systeem met een extreem hoge of lage excitatie-energie. Deze delen effectief de keten in kwestie op in een verzameling kortere ketentjes, met variabele lengte; dit noemen wij segmentatie. Heel veel effecten die standaard zijn voor conventionele, Gaussische wanorde blijken anders te zijn voor Lévy-wanorde.

Zo blijkt *exchange narrowing* niet universeel te zijn. Voor een Lorentzianse

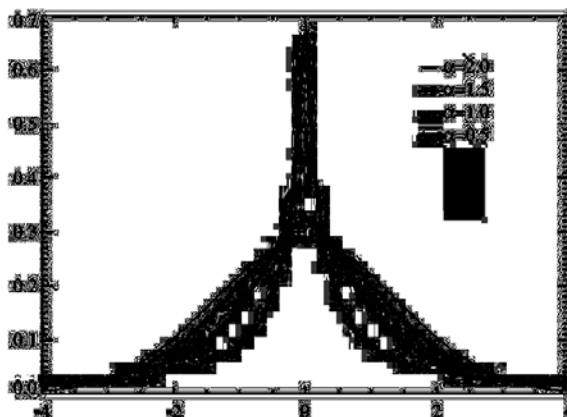


Figure 6.1.2: Een aantal Lévy-distributies voor verschillende parameters α . Hoe kleiner α wordt, hoe meer gewicht er naar de staarten gaat. De grafiek met $\alpha = 2$ is een Gaussische verdeling, die met $\alpha = 1$ is een Lorentzianse verdeling. Wanorde ten gevolge van een verdeling zoals gegeven door de grafiek met $\alpha = 1/2$ wordt in dit proefschrift ook uitgebreid beschreven.

verdeling is het effect afwezig, en voor nog kleinere α kan zelfs een verbreding optreden. Het blijkt ook dat de absorptiepiek voor Lévy-wanorde precies de andere kant opschuift dan gebruikelijk is: bij toenemende wanorde gaat hij naar hogere energieën, in plaats van naar lagere energieën zoals voor Gaussische wanorde gebeurt. Ook de variatie van de lokalisatielengte met de wanordersterkte is compleet anders voor dit soort verdelingen met veel gewicht in de staarten. Een belangrijk punt is dat er nu eigenlijk twee verschillende lokalisatiemechanismen zijn: zowel de conventionele lokalisatie ten gevolge van relatief kleine variaties in energie, maar ook lokalisatie ten gevolge van segmentatie. Bij Gaussische wanorde, en tot op zekere hoogte ook bij Lorentzianse wanorde, blijken de distributies van lokalisatielengtes universeel te zijn, dat wil zeggen, de vorm van deze distributies hangt (voor realistische wanordersterktes) niet af van hoe groot de wanorde nu eigenlijk is. Voor Lévy-wanorde met een kleine waarde van α is dit niet meer het geval, wat veroorzaakt wordt door de competitie tussen de twee lokalisatiemechanismen.

Het feit dat er twee lokalisatiemechanismen zijn, is ook te zien in de structuur van de golffuncties. Afhankelijk van hoe groot een segment is ten opzichte van de typische (conventionele) lokalisatielengte, kunnen er drie situaties optreden. Als een segment veel langer is dan de lokalisatielengte verandert er weinig, en lijkt de lokale structuur van de excitongolffuncties binnen dat segment behoorlijk op

de situatie voor Gaussische wanorde. Als de segmentlengte en de lokalisatielengte ongeveer even groot zijn, passen de excitontoestanden vrij goed binnen dit segment; dit leidt tot een multiplet van excitontoestanden, die sterk lijken op de toestanden van een exciton op een homogene keten met als lengte de segmentlengte (zie Figuur 6.1.1). Tenslotte is het ook mogelijk dat een segment ruim korter is dan de typische lokalisatielengte. In dat geval vormen zich ook multiplet-achtige toestanden op het segment, maar op een klein segment komen er grote energiever verschillen tussen de toestanden. Zodoende zal aan de onderkant van de excitonband vaak slechts de minst energetische, superstralende toestand te zien zijn, die een relatief hoge energie kunnen hebben. De absorptie door zulke toestanden verklaart ook waarom de absorptiepiek voor Lévy-wanorde met kleine α naar hogere energieën verschuift.

In hoofdstuk 6 wordt het resultaat van een samenwerking met de experimentatoren Ramunas Augulis, Marc Stuart en Paul van Loosdrecht beschreven. Er is gekeken naar cilindrische structuren die gevormd worden door zogenaamde porfyriene-moleculen. Porfyriene hebben een structuur die sterk lijkt op de moleculen die voorkomen in natuurlijke fotosynthesecomplexen, en het is belangrijk om te weten dat porfyriene meerdere mogelijke overgangen per molecuul hebben. Dit vereist een uitbreiding van de al bekende theorie van cilindrische aggregaten, waarbij in het algemeen slechts één overgang per eenheidscel beschouwd wordt. Door de numeriek berekende (polarisatie-afhankelijke) absorptiespectra te vergelijken met de experimentele spectra, is het mogelijk gebleken om een microscopische structuur voor de porfyriene-cylinders voor te stellen. Deze ziet er ongeveer uit als in Figuur 6.1.3, waarbij een twee-dimensionale structuur van gekantelde porfyriene over een hoek van 45 graden is opgerold tot een cylinder.

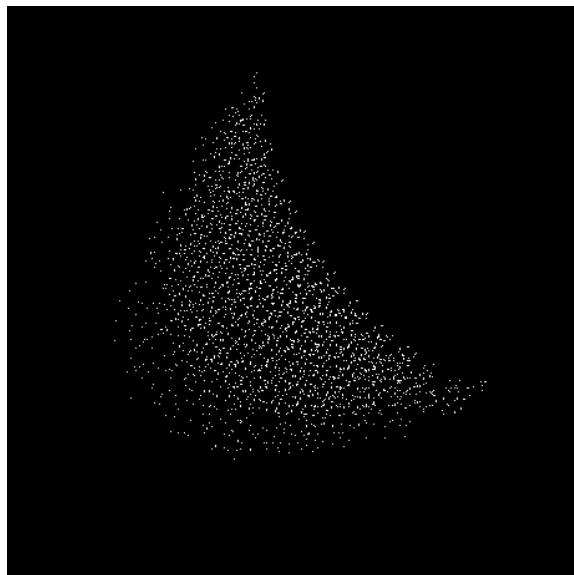


Figure 6.1.3: Een artistieke impressie van de in dit proefschrift voorgestelde microscopische structuur van de cilindrische porfyriene-aggregaten, gemaakt door Ramunas Augulis.

